

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ – 2004

ЗАДАНИЯ ПО ВЫБОРУ (9,10,11 классы)

Уважаемые участники!

В тур по выбору включены четыре блока задач: «Неорганическая химия», «Органическая химия», «Физическая химия» и «Химия и жизнь». Каждая задача оценивается в 15 баллов. В Ваш актив будут зачтены *четыре решенные Вами задачи с максимальным результатом*. Обязательное условие: участники из 9 классов выбирают задачи не менее, чем из *двух (2)* различных блоков, из 10 классов – не менее, чем из *трех (3)* блоков, из 11 классов – не менее, чем из *четырех (4)* блоков.

Желаем удачи!

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1.

*" За выдающиеся заслуги в развитии химии:
открытие элементов радия и полония, выделение радия и
изучения природы соединений этого замечательного элемента."
(Нобелевская премия по химии М. Кюри 1911 г)*

"Описанным выше процессом я получила в марте 1902 года 0,12 гр. хлористого радия, спектрально-аналитическое исследование которого было произведено Демарсе. По мнению Демарсе, этот хлористый радий был почти чист; тем не менее спектр его давал еще три главных линии бария в заметной степени. Я произвела над этим хлоридом четыре последовательных определения с таким результатом:

	Число граммов безводного хлористаго радия	Число граммов хлористаго серебра
I	0.1150	0.1130
II	0.1148	0.1119
III	0.11135	0.1086
IV	0.10925	0.10645

Затем я принялась за новую очистку этого хлорида и получила еще более чистое вещество, в спектре которого обе сильнейшие бариевые линии были заметны лишь в слабой степени. Принимая во внимание чувствительность спектральной реакции на барий, Демарсе высказал мнение, что этот очищенный хлорид содержал лишь "минимальные следы бария, которые не могли бы уже оказать чувствительного влияния на атомный вес". Над этим совершенно чистым хлористым радием я произвела три определения с таким результатом:

	Число граммов безводного хлористого радия	Число граммов хлористого серебра
I	0.09192	0.08890
II	0.08936	0.08627
III	0.08839	0.08589

(М.Склодовская-Кюри "Радий и радиоактивность", (пер. А. И. Бачинского), М., "Творческая мысль", 1905.)"

1. Рассчитайте значения атомных масс радия, полученных в экспериментах М. Кюри. Рассчитайте среднеарифметическое значение атомной массы радия в первом и во втором (очищенном) случае ($A \pm \Delta$). Сравните с современными данными.
2. Рассчитайте содержание радия в этих двух образцах: в моль.% ($? \pm \Delta$) и масс.% ($\omega \pm \Delta$) (по металлу).
3. Почему, на Ваш взгляд, М. Кюри была вынуждена проводить еще одну дополнительную очистку (почему М. Кюри не устроил первый полученный результат)? Постарайтесь аргументировать численно Ваш ответ, учитывая, что это происходило в 1902 году.
4. Напишите уравнение реакции образования радия в урановых рудах.
5. Классик писал: " Поэзия - /та же добыча радия./ В грамм добыча,/ в год труды./ Изводишь /единого слова ради/ тысячи тонн/ словесной руды." Кто автор? Оцените, сколько тонн (минимально) урановой руды (U_3O_8) надо было "извести" М. Кюри для получения этого препарата, если периоды полураспада составляют: ^{234}U - $2,45 \cdot 10^5$ лет; ^{235}U - $7,04 \cdot 10^8$; ^{238}U - $4,46 \cdot 10^9$; ^{223}Ra - 11,43 дня; ^{224}Ra - 3,66 дня; ^{226}Ra - 1600 лет; ^{228}Ra - 5,75 лет.
6. М. Кюри установила, что торий является еще одним естественно радиоактивным элементом. При распаде тория также образуется радий. Напишите уравнение реакции. Какое значение атомной массы радия могла бы получить М. Кюри, если бы для выделения радия она использовала ториевые руды. А смогла бы? ($T_{1/2}(^{232}Th) = 1,4 \cdot 10^{10}$ лет)
7. Напишите два примера уравнений химических реакций для хлорида радия, которые характеризовали бы его свойства.

Задача 2.

*"...и Фаэтон, среди небесных ям
лавируя, сгорая, озаряет
до смертных мук неведомое нам!"
(Бахыт Кенжеев)*

Три соединения (I - III) с одинаковым качественным составом могут быть получены при термической обработке газовой смеси при разных условиях. Условия синтеза этих соединений представлены в таблице.

В-во	Плотность исходной смеси (по воздуху)	Давление синтеза, атм	Температура синтеза, °С	Выход, %
I	2,919	1	400 (-50)	99
II	1,847	6	400	99
III	1,464	60	200-250	95

Все полученные соединения могут экзотермически взаимодействовать с кремнием, образуя только газообразные продукты, плотность которых и другие данные о синтезированных соединениях приведены в следующей таблице.

В-во	Плотность веществ, г/см ³	t _{пл.} , °С	Давление, мм Hg (25°)	$\Delta H_{\text{субл.}}$, кДж/моль	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	Плотность продуктов
I	4,32	140	3,8	51	-176	4,215
II	4,04	114	3	63,6	-251	4,058

III	-	46	29	37,6	-401	3,964
-----	---	----	----	------	------	-------

1. Определите состав I-III (формулы).
2. Рассчитайте качественный и количественный состав исходных смесей для синтеза (моль. %).
3. Определите качественный и количественный (моль. %) состав газовых смесей, образующихся при взаимодействии I-III с кремнием.
4. Напишите уравнения реакций синтеза и взаимодействия I-III с кремнием.
5. Каково строение I-III ? (рисунок)
6. Соединение III довольно активно реагирует не только с кремнием, но и оксидом кремния (IV). Что при этом образуется ? (уравнение реакции).
7. Рассчитайте энергии связей (кДж/моль) в соединениях I-III, приняв, что энергия связи в одном из исходных веществ составляет 155 кДж/моль.
8. В первой таблице приведены численные значения выхода. Определите, по какому компоненту определялся выход.

Задача 3.

*«Но упрямо применял он
только уголь, только мел
словно синим или алым
мыслить сроду не умел
(Бахыт Кинжеев)*

В лаборатории хранятся две старые реактивные склянки 1904 года выпуска с полуистлевшими этикетками. На одной из них можно прочесть только «...um Saüre» (реактив **A**), на второй – «...миамат калия» (реактив **B**). Реактив **A** получается окислением соответствующего металла диоксидом азота при нагревании. Реактив **B** получают обработкой **A** концентрированным аммиаком в сильнощелочной среде (степень окисления и координационное число металла при этом не изменяются). По данным выборочного химического анализа, **B** содержит 13,39% калия и 4,81% азота.

Вещество **A** проявляет слабо выраженные кислотные свойства. Так, взаимодействие его с холодным концентрированным раствором щелочи приводит к образованию соединения **B**, которое в присутствии восстановителя переходит в соединение **Г** (для **Г** и **B** характерно октаэдрическое окружение центрального атома). По результатам химического анализа, соединение **Г** содержит воду, однако рентгеноструктурное исследование не подтвердило этот факт.

При подкислении раствора, содержащего 230,1 мг **Г**, происходит его диспропорционирование с выделением 79,44 мг вещества **A** и 69,44 мг вещества **Д**, являющегося оксидом. Указанное количество вещества **A** выделяет иод из подкисленного раствора иодида калия, на титрование которого идет 25 мл 0,05М раствора тиосульфата натрия (вместе с иодом выделяется продукт **Д**).

1. Химия какого металла рассмотрена в задаче?
2. Приведите химические формулы и названия соединений **A – Д**. Где это необходимо, ответ подтвердите расчетами. Восстановите названия на этикетках.
3. Приведите координационные формулы соединений **B, В, Г**.

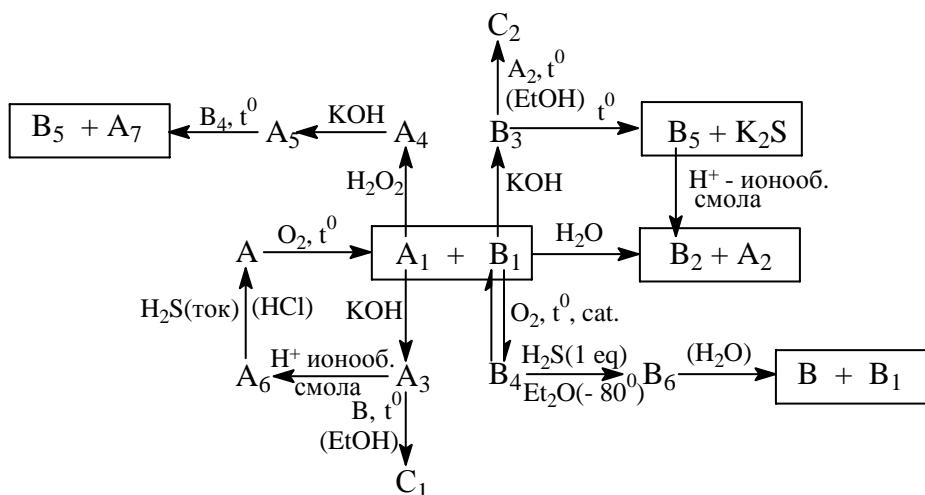
4. Какова степень окисления металла в соединениях **A** и **B**? Какие еще элементы Периодической Системы могут проявлять такую степень окисления?
5. Запишите уравнения всех оговоренных в условии реакций.

Задача 4.

«...как, у тебя снова перхоть?...»

(Реклама)

На представленной ниже схеме вещества **A₁-A₇** содержат элемент **Y**, **B₁-B₆** – элемент **X**. **C₁** и **C₂** – изомеры, содержат как **X**, так и **Y**.



Принятые сокращения:

Et – C₂H₅

cat. – катализатор

eq – эквивалент

Дополнительная информация:

- Вещества **A** и **B** имеют общий структурный фрагмент и используются как средства против перхоти. Антисептическое действие **B** было известно в древности.
- М. Д. Машковский (Лекарственные средства. М. «Медицина», 1987 г, т 2) указывает что порошок **A** носит название «сульсен» и имеет состав: 45% **X** и 55% **Y**.
- Кислота **B₂** - продукт крупнотоннажного производства, ключевая стадия которого окисление газа **B₁** до **B₄**. Сильная двухосновная кислота **A₄** растворяет золото.

Вопросы:

1. Определите состав всех упомянутых в условии соединений, обоснуйте свой выбор расчетом. Напишите полные уравнения реакций, приведенных в задаче.
2. Объясните действие спирта при получении **C₁** и **C₂**? Известно, что увеличение содержания EtOH в реакционной смеси существенно ускоряет ход реакции. (Реакция проводится в водно-спиртовой среде).
3. Предложите возможное строение соединения **A**. Объясните противомикробное действие **A** и **B**.
4. Приведите три вещества, использующихся в качестве катализаторов окисления **B₁**.
5. Напишите уравнение реакции между **A₁** и **A₄**, расставьте коэффициенты в этом превращении методом полуреакций.

Задача 5.

*«И камень превращается в песок»
(Бахыт Кенжеев)*

Для исследования превращений, происходящих с кислородными соединениями **Б-Д** элемента **А** при нагревании проводилось 2 серии экспериментов: 1,0000 г каждого из веществ медленно нагревали в платиновом тигле. Первый эксперимент проходил под давлением кислорода, второй – в атмосфере аргона.

Результаты опытов:

Вещество	Б	В	Г	Д
Цвет	белый	Желтоватый	желтый	красный
Δm_1 , г	+0.3404	+0.1454	-0.1127	-0.2759
Δm_2 , г	-0.5532	-0.2364	-0.1127	-0.2759

В ходе дальнейших экспериментов выяснилось, что конечный продукт реакции в каждом случае был один – вещество **Е**.

Свойства **Е** были тщательно исследованы: это был порошок желтого цвета, растворимый в воде и кристаллизующиеся из раствора в форме устойчивого тригидрата. Внесение **Е** в разбавленную соляную кислоту сопровождалось образованием коричневого осадка **Ж**, широко используемого в химической практике. Действие гидразина на раствор **Е** дает черный осадок **З**, используемый в тех же процедурах что и **Ж**.

Однако эти результаты не согласовывались с предположениями исследователей, которые приведены в таблице:

Вещество	Б	В	Г	Д
Δm_1 , г	+0.1702	0	-0.2254	-0.3678
Δm_2 , г	-0.4149	0	-0.2254	-0.3678

Вопросы:

- Определите вещества **А-Д**. Объясните причину несогласования предположений и эксперимента, напишите уравнения химических превращений. Приведите схемы предполагаемых экспериментаторами процессов.
- Напишите формулы соединений **Е-З**, объясните устойчивость тригидрата **Е**.
- Приведите примеры использования **Ж** и **З** в химической практике.
- Предложите условия проведения эксперимента, в которых удастся оценить справедливость предположений исследователей.
- Предложите по одному лабораторному способу получения **Б-Д** из **А**.

Задача 6.

*«Не роняй слезы, если золото ржавеет, есть
добрый пуд листового железа и чугуна.»
(Бахыт Кенжеев)*

Методика синтеза нитропруссиды натрия (вещество **А**) включает следующие операции.

К раствору 120 г желтой кровяной соли (в расчете на тригидрат) и 78 г нитрита натрия в 240 мл воды, нагретому до 85 °С, очень медленно приливают раствор 68 г серной кислоты (пл. 1,84) в 240 мл воды. Кислоту приливают с такой скоростью, чтобы температура смеси не поднималась выше 85-90 °С. После введения всей кислоты приливают еще 30 мл такого же раствора H_2SO_4 и жидкость нагревают 1-2 ч до 100 °С.

Затем раствор испытывают. Пробу 0,5 мл раствора разбавляют до 3 мл и делят пополам. К первой части добавляют несколько капель раствора FeSO_4 , ко второй - раствора CuSO_4 .

При положительном результате испытаний к раствору добавляют еще 2-3 г нитрита натрия и нагревают.

При отрицательной реакции на тестируемые ионы жидкость фильтруют в фарфоровую чашку и добавляют при перемешивании нагретый до 80 °С раствор 73 г медного купороса в 150 мл воды. После отстаивания жидкость декантируют и осадок промывают декантацией теплой (25-30 °С) водой.

Отмытый светло-зеленый осадок вещества **Б** разлагают концентрированным раствором 40 г NaHCO_3 , раствор фильтруют, осадок на фильтре промывают водой, соединяя промывные воды с фильтратом. Фильтрат подкисляют 6-8 мл уксусной кислоты и упаривают до половины объема. В полученный раствор добавляют 1,5-2 г ацетата бария, фильтруют, упаривают на водяной бане до появления толстой кристаллической пленки и охлаждают. Выпавший препарат перекристаллизовывают из горячей воды и сушат при температуре не выше 40 °С. При 80 % выходе получается 67,7 г нитропруссид натрия.

1. Установите состав и строение целевого препарата **А** и промежуточного продукта **Б**. В дополнение к данным из методики у Вас имеются результаты С, Н, N анализа для очищенных соединений: **А** – 20,15 % С, 1,34 % Н, 28,21 % N; **Б** – 21,48 % С, <0,1 % Н, 30,08 % N. Назовите эти соединения по современной номенклатуре.

2. Какова цель испытаний, проводимых с пробой раствора по окончании 1-й стадии процесса? Напишите уравнения реакций, соответствующих положительным результатам испытаний и опишите наблюдаемые в ходе этих реакций явления.

3. Чем обусловлена необходимость медленного и постадийного введения серной кислоты в реакционную смесь? Можно ли изменить порядок добавления реагентов (сначала добавить всю кислоту, а затем – медленно – нитрит)? Можно ли использовать красную кровяную соль вместо желтой? Обоснуйте свои ответы.

4. Напишите уравнения реакции желтой кровяной соли с нитритом натрия в кислой среде и реакции **Б** с раствором NaHCO_3 .

5. С какой целью конечный раствор подкисляют уксусной кислотой и зачем к нему добавляют ацетат бария?

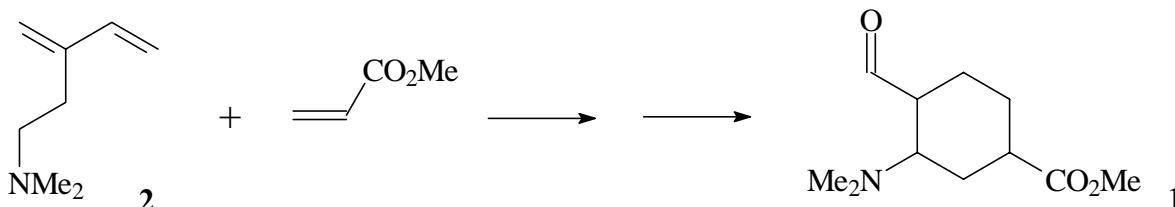
6. При нагревании до 400 °С нитропруссид натрия разлагается, причем масса остатка составляет 53,0 % от массы исходной навески. Какие соединения остаются в остатке? Напишите уравнение реакции.

7. Достаточно стабильный в полной темноте красный водный раствор нитропруссид натрия при хранении даже на рассеянном свете в течение нескольких часов окрашивается в интенсивный синий цвет. Напишите уравнение реакции, проходящей непосредственно под действием света и попробуйте качественно объяснить дальнейшие изменения в составе раствора, которые могут привести к такой резкой смене окраски.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1.

Однажды в руки юному химику Книжникову в руки попал старый лабораторный журнал, в котором среди прочих упоминался синтез метилового эфира 3-диметиламино-4-формилциклогексанкарбоновой кислоты (**1**) из 2-(2-диметиламиноэтил)-1,3-бутадиена (**2**) и метилакрилата.



Однако страницы, на которых был описан этот синтез, в журнале отсутствовали. Тем не менее, Книжникову удалось разобраться, как можно выполнить это превращение. Чтобы проверить свою догадку, он синтезировал соединение (**2**), а затем и соединение **1**, которое получил в виде смеси диастереомеров.

- 1) Предложите свой вариант синтеза соединения **1**, который включал бы в себя не более семи химических стадий (с указанием реагентов и структур промежуточных продуктов).
- 2) На каких стадиях использование избытка реагентов (каких?) приводит к образованию побочных продуктов (каких?)?
- 3) Сколько всего существует изомеров соединения **1**?
- 4) Сколько стереоизомеров этого соединения образуется в вашем синтезе? Предложите способы их разделения.
- 5) Как можно синтезировать исходное соединение **2**? Приведите схему синтеза с указанием реагентов.

Задача 2.

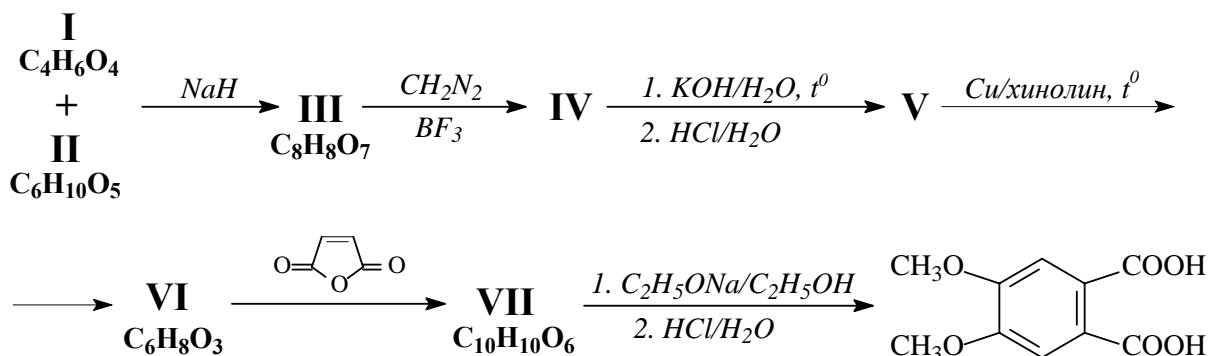
Одним из наиболее изысканных деликатесов считаются трюфели, запах которых некоторые даже называют «божественным». Запах этот обусловлен в первую очередь соединением **A**. Если 0,324 г соединения **A** обработать подкисленным раствором соли ртути (II), отделить неорганические соединения от органических и добавить к последним избыток аммиачного раствора оксида серебра, выпадает 2,226 г осадка. Если вместо добавления серебряной соли полученный продукт оттитровать иодом, обесцвечивание иода прекращается после добавления 0,762 г иода. Наконец, пропускание газовой смеси, образующейся при сжигании того же количества соединения **A**, через известковую воду приводит к осаждению 1,716 г осадка. Если же равное количество газовой смеси пропустить через раствор NaOH, а через некоторое время добавить к продукту раствор хлорида кальция, масса выпавшего осадка составила 1,734 г.

- 1) Определите структуру вещества **A**. Ответ подтвердите расчетами.
- 2) Напишите уравнения всех описанных реакций.
- 3) Напишите, какие продукты могут образоваться при добавлении циклогексанона к реакционной смеси, полученной в результате добавления к соединению **A** подкисленного раствора соли ртути.

- 4) Объясните различия в массах выпавших осадков при пропускании газовой смеси через известковую воду и через раствор едкого натра с последующим добавлением хлорида кальция.

Задача 3.

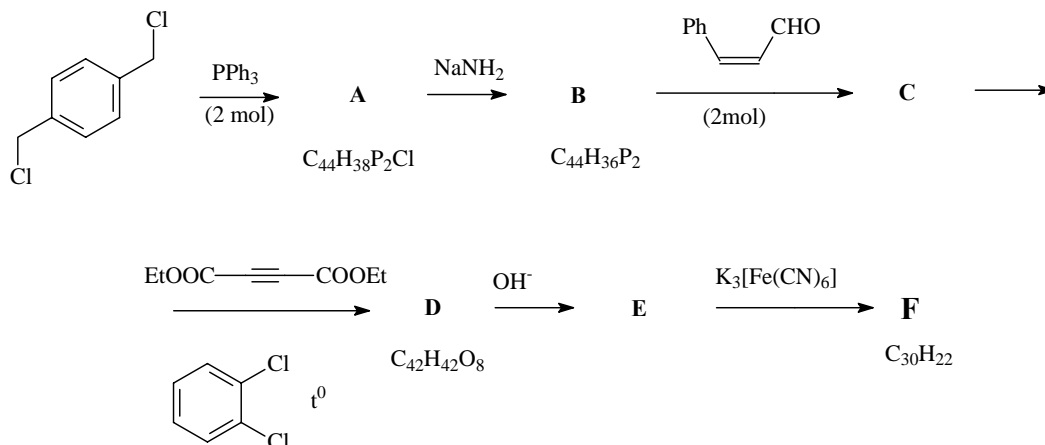
Ниже приведена схема превращений:



Напишите структурные формулы веществ I – VII.

Задача 4.

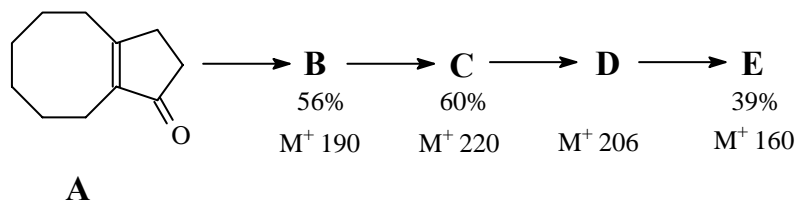
Ниже приводится схема синтеза одного из изомерных углеводородов F (C₃₀H₂₂) весьма интересного строения (Кемпбелл с сотр.):



Напишите структурные формулы соединений A-F.

Задача 5.

Расшифруйте указанную ниже цепь превращений:



Данные ¹H спектров указанных соединений:

B: 0,7-2,3 (m, 15H), 2,6-3,1 (m, 1H), 5,95 (d, 1H), 6,15 (d, 1H)

C: 1,2-2,1 (m, 14H), 2,86 (t, 1H), 3,54 (s, 3H), 5,99 (d, 1H), 6,23 (d, 1H)

D: 1,0-1,9 (m, 14H), 2,96 (t, 1H), 6,10 (d, 1H), 6,25 (d, 1H), 11,86 (s, 1H)

E: -0,4 (2H), 0,33 (2H), 2,49 (2H), 7,17 (4H)

Указанные превращения протекают в следующих условиях:

A → **B** 1) фотоциклоприсоединение 1,2-дихлорэтилена
2) t° , этиленгликоль, H^+
3) Na, NH_3 , восстановительное дегалогенирование
4) H^+

B → **C** Фотоперегруппировка α -дiazокетона
1) $HCOOH$, $NaOEt$
2) Тозилазид
3) $h\nu$, $MeOH$

C → **D** Гидролиз, KOH

D → **E** Окислительное декарбоксилирование: $Pb(OAc)_4$ в присутствии $Cu(OAc)_2$, бензол, 80° , 1ч.

«Для соединения **E** существенных изменений в ИК-, УФ- и ЯМР-спектрах по сравнению с обычными ароматическими соединениями не наблюдалось» (*Tetrahedron*, 1986, v. 42, № 6, p.1858).

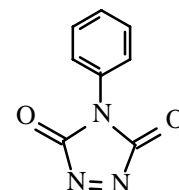
Для соединения **E** описаны следующие химические свойства:

1) Термическая изомеризация в паровой фазе с образованием соединения **F** (90%), M^+ 160, 1H 1,2-1,8 (m, 10H), 4,69 (s, 2H), 5,80 (d, 2H), 6,05 (d, 2H).

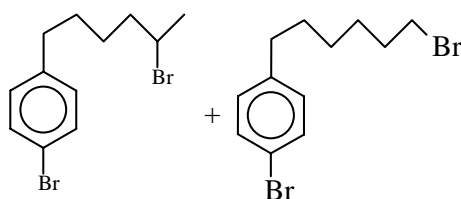
2) Фотохимическая изомеризация с количественным образованием соединения **G**, [1H 1,50(m, 8H), 1,8 (m, 4H), 6,53 (s, 4H)], которое при нагревании от 50° до 90° C быстро и полностью превращается в исходное **E**.

3) Кислотно-каталитическая изомеризация с образованием **H** и **I**; оба соединения в спектрах 1H содержат сигналы в области алифатики 1,2-1,9 (m, 12H) и в области ароматики: **H** - 2 сигнала (d и t, 1:1), **I** - 3 сигнала (d, t и s, 2:1:1).

4) Реакция Дильса-Альдера с N-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-дионом с образованием **J**, M^+ 335, 1H 0,2-0,6 (m, 2H), 0,9-1,3 (m, 2H), 1,6-2,2 (m, 6H), 2,3-2,6 (m, 2H), 5,17 (m, 2H), 6,33 (d, 2H), 7,4-7,6 (m, 5H).



5) Присоединение брома при $0^\circ C$ с образованием неустойчивого соединения **K** [1H 1,3-1,6 (m, 8H), 2,2-2,4 (m, 4H), 6,99 (s, 4H)], которое уже при комнатной температуре образуется два дибромида



Вопросы

1. Напишите структурные формулы соединений **В-К**.
2. Объясните, почему в ^1H спектре **Е** один из сигналов находится в области отрицательных значений (-0,4).
3. Приведите Ваше объяснение химическим свойствам **Е**, нехарактерным для ароматическим соединений – реакция Дильса-Альдера, присоединение брома.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1.

*«Как простодушно сказали бы в позапрошлом -
да, уже позапрошлом – веке.»
(Бахыт Кенжеев)*

"В начале 1880 года Виктор Мейер начал весьма интересные опыты над плотностями пара галоидов при весьма высоких температурах. Опыты были затем повторены Крафтсом. Результат их тот, что плотности паров галоидов, которые представляются нормальными для значительных интервалов температуры, делаются меньшими по мере возвышения температуры, различно для различных галоидов.

Температура	Плотн. пара хлора	Плотн. пара брома	Плотн. пара иода
Ниже 440°	2,45	5,52	8,78
440°	норм.	норм.	8,72
900°	норм.	норм.	8,11
1200°	норм.	4,5	6,07
1400°- 1500°	2,02	3,5	5,31

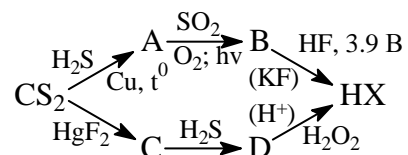
Предполагая, что наблюдаемое уменьшение плотностей пара галоидов не зависит от значительного изменения коэффициентов расширения газов при указанных температурах, приведенные данные могут быть объяснены..."

("Очерк развития химических воззрений" Н. Меншуткина, СПб., 1888. стр.301-302)

1. Чем может быть объяснено столь существенное изменение "плотности пара" для галогенов?
2. Оцените погрешность определения "плотности пара" (относительные %).
3. Рассчитайте состав "пара" для иода при указанных температурах (мольные доли).
4. Рассчитайте энергию связи I - I (кДж/моль).
5. Определите температуру плавления и кипения иода (°C) и рассчитайте энергию решетки иода, если давление паров над иодом составляет 1 мм рт.ст (133,32 Па) при 43,7 °C; 10 мм рт. ст. при 77,0°; 100 мм рт.ст. при 122,4°; 400 мм рт.ст. при 162,8°.

Задача 2.

HX - одна из самых сильных органических кислот может быть получена по схеме:

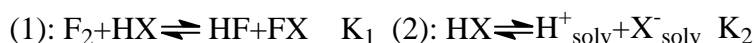


Информация о составе представленных на схеме соединений:

Вещество	A	B	C	D	HX
ω(H), %	25.00	4.17	нет	0.98	0.67
ω(S), %	нет	33.3	15.9	31.4	21.3

В последнее время возрос интерес к использованию молекулярного фтора в растворителях. При этом удается контролировать окислительную активность F₂ путем введения в раствор

различных веществ. Кислота **HX** относится к подобным соединениям. Предполагаемые процессы с ее участием:



Уравнение Нернста для молекулярного фтора имеет вид:

$$E_{F_2/F^-} = E^0_{F_2/F^-} + \frac{RT}{2F} \times \ln \left(\frac{[F_2]}{[F^-]^2} \right)$$

Используемые растворители(solv): $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, HCO_2H , $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, CH_3OH , $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$.

1. Определите неизвестные вещества на схеме и напишите уравнения реакций.

2. Полагая что общие концентрации фтора(C_1) и кислоты(C_2) постоянны ($C_1 < 0,5C_2$):

а) Выразите E^0 через $E^0(F_2/F^-)$ и $K_a(\text{HF})$. (Положим $E^0 = E^0(F_2, H^+/HF)$, $E = E(F_2, H^+/HF)$.)

б) Выразите E как функцию от C_2 и C_1 , если $\text{pH}(C_2, C_1, \text{solv})$ известен.

(Допустимые приближения позволяют обойтись без K_1 - K_3 .)

3. К раствору($\text{п}2$) прибавили(C_3): а) $\text{BF}_3(C_3 < 0,5C_1)$; б) $\text{NaX}(C_3 \ll C_2)$, как изменится E ? Приведите уравнения наиболее вероятных процессов с участием этих веществ. Используя необходимые допущения, выразите $E(C_1-C_3, \text{pH}(\text{п}2))$ в случаях а) и б).

4. Дайте объяснение тому, что K_1 и K_2 – слабо зависят от $K_a(\text{solv})$, в то время как K_3 сильно возрастает при увеличении $K_a(\text{solv})$. Расположите представленные растворители в ряд по увеличению K_a ; как меняется $E(C_2, C_1 = \text{const})$ в этом ряду?

5. Подходящий растворитель поддерживает постоянство потенциала в процессе пропускания фтора в раствор и образует с F_2 только легко отделяемые от целевого продукта соединения. Предложите подходящий растворитель из списка, обоснуйте.

6. Предложите один способ получения F_2 в лаборатории, не прибегая к электролизу.

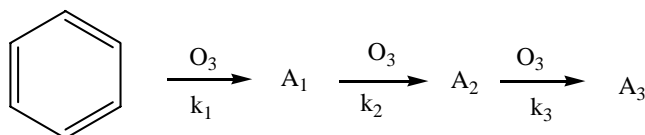
7. Почему нельзя точно определить потенциал фтора в процессе эксперимента?

Задача 3.

Озонирование бензола

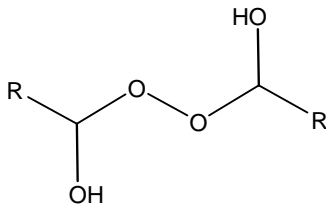
Реакцию озонирования используют в органической химии для синтеза различных классов соединений и установления строения непредельных соединений.

Озонирование бензола протекает в метилхлориде при -80°C . Эту реакцию можно описать кинетической схемой:



1) Напишите структурные формулы озонидов A_1 , A_2 , A_3 . Какое вещество образуется при восстановлении A_3 цинком?

2) Другой способ получения озонидов – обезвоживание дигидроксиперекисей вида



фосфорным ангидридом. Напишите схемы получения моно-, ди- и полиозонида из указанной дигидроперекиси.

Одна из качественных реакций на перекисные соединения самого разнообразного строения – взаимодействие их эфирных растворов с раствором сульфата титанила в 60%-ной серной кислоте.

3) Каков аналитический сигнал и чем он обусловлен?

Рассмотрим приведенную выше кинетическую схему. Предположим, что озон взят в небольшом избытке по сравнению с суммарным уравнением.

4) а) На одном графике изобразите кривые зависимости концентраций веществ A_1 , A_2 , A_3 от времени в предположении, что $k_1 \approx k_2 \approx k_3$.

б) На одном графике изобразите зависимости концентрации вещества A_1 от времени в двух случаях: 1) $k_1 \ll k_2$; 2) $k_1 \approx k_2$.

в) Как вы считаете, какое из двух приближений – (б1) или (б2) – больше соответствует действительности? Почему?

г) Выразите скорость образования A_3 через концентрации озона и бензола при условии, что концентрации интермедиатов A_1 и A_2 стационарны. Чему равен общий порядок реакции?

Концентрацию озона в растворе можно поддерживать постоянной, непрерывно пропуская через раствор озono-кислородную смесь. Рассмотрим кинетику реакции в этих условиях.

5) а) Выразите скорость образования A_3 через концентрации озона и бензола при условии, что концентрации A_1 и A_2 стационарны. Чему равен общий порядок реакции?

б) Во сколько раз изменится время полупревращения бензола при увеличении его начальной концентрации в 2 раза?

в) Решите кинетическое уравнение из (5а) и найдите зависимость концентрации продукта A_3 от времени. Начальные концентрации бензола и озона обозначьте $[C_6H_6]_0$ и $[O_3]_0$.

Задача 4.

Пероксид бензоила (ПБ) и динитрил 2,2'-диметил-2,2'-азодипропановой кислоты (2,2'-азо-бис-изобутиронитрил, АИБН) – стандартные инициаторы радикально-цепных процессов, легко распадающиеся гомолитически уже при небольшом повышении темпера-

туры. Энергия активации распада в инертных растворителях составляет 129 кДж/моль для ПБ и 130 кДж/моль для АИБН, а предэкспонт в уравнении Аррениуса ($k = Ae^{-Ea/RT}$) $A = 10^{14,5} \text{ с}^{-1}$ для ПБ и $10^{15,0} \text{ с}^{-1}$ для АИБН. Распад идет по 1-му порядку.

Вопросы и задания.

1. Запишите формулы ПБ и АИБН и уравнения реакций их распада в инертном растворителе. Какие продукты могут при этом образоваться? Назовите их.
2. Связи С–N и N=N в азосоединениях достаточно прочные (295 и 420 кДж/моль соответственно). Почему же тогда АИБН легко образует радикалы при нагревании?
3. В одном из опытов при разложении синего раствора АИБН в течение 1-й минуты выделилось 0,5 мл газа (измеренного при комнатной температуре и давлении 735 мм), а после окончания реакции выделилось 1,250 л этого газа, измеренного при тех же условиях. Рассчитайте константу скорости распада АИБН в условиях опыта (время для нее указывать в секундах).
4. Оцените время, за которое АИБН в растворе распадется на 0,1% при температуре 25°C, а также время полураспада. При какой температуре АИБН распадется на 50% за 5 часов?
5. Оцените тепловой эффект распада АИБН. Возможно ли его взрывное разложение и если да, то при каких обстоятельствах? Энергия разрыва тройной связи в молекуле азота 945 кДж/моль; энергию связи С–С принять равной 340 кДж/моль.
6. В одной из работ измеряли начальную скорость распада ПБ в кипящем бензоле. Если по полученным данным рассчитать константу скорости распада в предположении о 1-м порядке реакции, то окажется, что рассчитанная таким образом константа зависит от начальной концентрации ПБ:

$c_0/\text{моль/л}$	0,050	0,100	0,150	0,200	0,250	0,300
$k/10^{-5} \text{ с}^{-1}$	4,70	5,40	5,80	6,28	6,82	7,55

Для объяснения этих результатов было предположено, что параллельно может идти бимолекулярная реакция распада ПБ. Рассчитайте по данным эксперимента истинную константу скорости мономолекулярного распада ПБ (рекомендуется использовать графический метод).

7. Когда разложение АИБН проводили в ксилоле при 108°C в присутствии 2,6-диметил-*n*-бензохинона, спектр электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) полученного раствора показал присутствие стабильных свободных радикалов; 7 равноотстоящих линий в спектре с расщеплением 0,573 мТ (миллитесла) свидетельствовали о присутствии в радикале 6 эквивалентных протонов, а расщепление каждой линии на три (с расстоянием между ними 0,137 мТ) – о присутствии двух эквивалентных протонов (T.L.Simándi и др., European Polymer Journal, 1989, том 25, с.501–507). По этим данным изобразите структуру образующегося радикала и подтвердите ее данными ЭПР (расщепление в спектре пропорционально плотности неспаренного электрона на данном атоме). Объясните стабильность образовавшихся радикалов. Как вы думаете, почему авторы опубликовали статью в указанном журнале?

Указание. Зависимость концентрации от времени для реакции 1-го порядка: $c = c_0 e^{-kt}$ или $\ln(c_0/c) = kt$. Газовая постоянная $R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль К})$.

ХИМИЯ И ЖИЗНЬ

Задача 1.



Галичское озеро (Костромская обл., см. карту) имеет изрядно заиленное дно, 25 км в длину, 5 км в ширину, среднюю глубину 1.5 м, кратность водообмена ~ 1 раз в год. В озеро впадают несколько рек, из которых самые многоводные (если так можно говорить о тех жалких ручейках) – Средняя и Чёлсма. Выпадает из озера р. Вёкса. На озере стоит г. Галич (20 тыс. жителей, работают автокрановый завод, кожзавод,

хлебозавод, обувная и швейная фабрики).

В четырех точках (см. карту) были отобраны пробы воды. Пробы отбирались с 3 по 8 августа 2003 года. Результаты анализов приведены в таблице.

Точка	T1	T2	T3	T4
Температура	29.5	26.6	17.4	23.2
pH	10.8	7.8	7.5	7.5
Прозрачность, см	20	20	70	50
Цветность, град	25	40	25	30
Щелочность общая, мМ	2.00	1.75	6.00	6.40
Щелочность свободная, мМ	0.50	0	0	0
Жесткость ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$), мМ	0.95	0.85	2.85	3
Кальций, мМ	0.45	0.40	2	1.95
Хлориды, мМ	0.18	0.16	0.06	0.16
O ₂ , % от насыщения	181	102	92	79

Примечание: щелочность свободная – концентрация оснований, дающих pH > 8.2, щелочность общая – концентрация всех оснований, которые можно оттитровать соляной кислотой. Разница между общей и свободной щелочностью, как правило, обусловлена гидрокарбонатами.

Из результатов видно, что, во-первых, pH воды в озере аномально высок, а во-вторых, концентрация солей в озере примерно в 3 раза меньше, чем в питающих его реках. Обоим фактам было предложено два объяснения. Первое: жители города активно стирают белье, что приводит к попаданию в озеро карбоната и фосфата натрия, защелачиванию воды и связыванию кальция с магнием. Второе: кожзавод сбрасывает в озеро стоки, содержащие известь.

1. Приведите уравнения реакций, приводящие к снижению концентраций катионов и анионов в озере по сравнению с питающими озеро реками по первой и второй гипотезе. Уравнения записать в ионной форме.

2. Является ли снижение концентрации солей в Галичском озере по сравнению с питающими его реками локальным (только в черте города) или по всему озеру? Ответ обоснуйте одним предложением.

3. Какие факты не укладываются в первую гипотезу повышения pH?

4. Какие факты не укладываются во вторую гипотезу повышения pH?

5. Какие факты не укладываются во вторую гипотезу снижения концентрации солей?

Существует также гипотеза, что снижение концентрации солей в озере по сравнению с питающими его реками обусловлено естественными причинами.

6. Какая это может быть причина? Напишите соответствующее уравнение реакции.

7. Как анализ ила может подтвердить или опровергнуть эту гипотезу?

8. Оцените толщину слоя этих веществ, откладывающегося за год, если считать, что отлагаются только они, а их плотность примерно равна 2000 г/дм³?

Для справок: $K_a(H_2O+CO_2) = 4.5 \cdot 10^{-7}$, $K_a(HCO_3^-) = 4.8 \cdot 10^{-11}$, $K_a(H_2PO_4^-) = 6.2 \cdot 10^{-8}$,

$K_a(HPO_4^{2-}) = 5.0 \cdot 10^{-13}$, $PP(CaCO_3) = 4 \cdot 10^{-9}$, $PP(MgCO_3) = 2 \cdot 10^{-5}$, $PP(Ca_3(PO_4)_2) = 2 \cdot 10^{-29}$.

Задача 2.

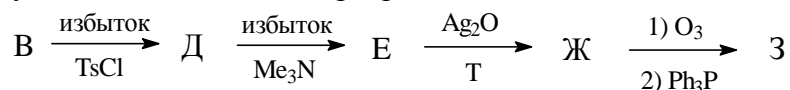
Насекомые слишком малы, чтобы искать себе пару в окружающем мире с помощью глаз, как это обычно делает человек. Для этой цели они выделяют специальные вещества – половые аттрактанты, или феромоны. Несколько миллиграммов феромона, выделенного самкой какой-нибудь бабочки, достаточно для того, чтобы привлечь сотни самцов с расстояния в десятки километров. При этом незначительные изменения в структуре феромона (положение или стереоизомерия двойной C=C связи, использование другого стереоизомера хиральной молекулы и т.д.) может привести к привлечению насекомых совсем другого вида или к отпугиванию особей своего вида.

Известно, что самки оливковой мухи *Bacrocera oleae* привлекают самцов с помощью соединения **A**, а самцы самок – с помощью соединения **B**. При обработке этих соединений разбавленным раствором кислоты образуется одно и то же вещество **B**, про которое известно следующее:

а) оно содержит 27.6% кислорода и 62.1% углерода, а при обработке пентабромидом фосфора превращается в соединение **Г**, содержащее 71.75% брома;

б) при нагревании в присутствии каталитических количеств *para*-толуолсульфо кислоты (TsOH) легко превращается в смесь соединений **A** и **B**;

в) в результате осуществления цепочки превращений:



его можно трансформировать в соединение **З**, которое при взаимодействии с одним эквивалентом реактива Гриньяра образует смесь двух спиртов.

Определите возможные структуры соединений **A** – **З** и напишите уравнения приведенных здесь реакций

Задача 3.

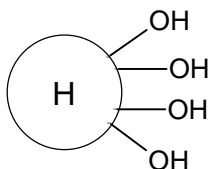
Иммобилизованные ферменты

Ферменты - это биологические катализаторы белковой природы. Для использования ферментов в различных биотехнологических процессах нередко необходимо закрепить (иммобилизовать) фермент на подходящем нерастворимом носителе (исходный фермент, который подвергают иммобилизации, мы будем называть нативным ферментом).

А. Получение иммобилизованных ферментов.

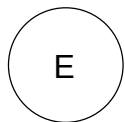
Для иммобилизации ферментов обычно используют носители, содержащие amino-, гидроксильные или карбоксильные группы, которые не отличаются высокой реакционной способностью при физиологических условиях. Поэтому при образовании ковалентной связи фермент-носитель, последний необходимо сначала активировать. Одним из типов активирующих реагентов являются диальдегиды, например, янтарный $\text{OHC}-(\text{CH}_2)_2-\text{CHO}$.

1. Напишите реакции, происходящие при действии янтарного альдегида на поливиниловый спирт в кислой среде. Для обозначения носителя здесь и далее используйте следующий значок:



2. Напишите уравнение побочной реакции между поливиниловым спиртом и янтарным альдегидом, которая снижает выход фермента, ковалентно связанного с носителем.

3. Напишите реакцию взаимодействия носителя, активированного янтарным альдегидом, с ферментом ($\text{pH} = 8$). В схеме укажите функциональную группу фермента, которая будет вступать во взаимодействие. Для обозначения фермента используйте значок:



4. По боковым группам остатков каких аминокислот будет протекать реакция? Приведите тривиальные названия и формулы боковых радикалов данных аминокислот.

5. Какая еще группа фермента, помимо указанных в ответе на вопрос 4, может вступать во взаимодействие с активированным носителем?

6. Укажите области pH , в которых образующаяся связь фермент-носитель:

- а) стабильна
- б) нестабильна

Для повышения устойчивости связи фермент-носитель систему, получившуюся в результате реакции, описанной в вопросе 1, обрабатывают боргидридом натрия.

7. Приведите схему данной реакции.

Б. Кинетика

Кинетические закономерности реакций, катализируемых иммобилизованными ферментами и их нативными предшественниками, зачастую различны.

Рассмотрим реакцию превращения субстрата S в продукт P, катализируемую ферментом E. Пусть данная реакция описывается классической схемой Михаэлиса-Ментен:



Начальная стационарная скорость (v) ферментативной реакции для данного случая при условиях $[S] \approx [S]_0$ и $[S]_0 \gg [E]_0$ задается выражением:

$$v = V_{\max}[S]_0 / (K_M + [S]_0) \quad (2)$$

где $V_{\max} = k_2 [E]_0$ и $K_M = (k_2 + k_{-1}) / k_1$

Иммобилизация может влиять на значения как каталитической константы k_2 , так и константы Михаэлиса K_M , которая характеризует эффективность связывания фермента с данным субстратом. Катализ иммобилизованными ферментами может протекать в двух режимах:

кинетическом, при котором наблюдаемая скорость определяется каталитическими свойствами самого фермента;

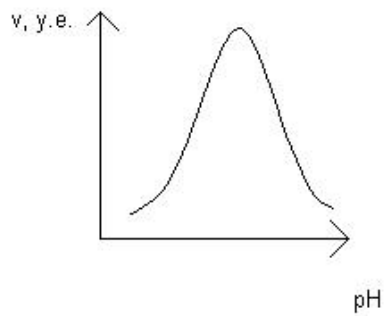
диффузионном, при котором наблюдаемая скорость реакции контролируется диффузией (то есть, определяется скоростью подачи субстрата к ферменту).

Рассмотрим систему с иммобилизованным ферментом, в которой смена режима наблюдается при концентрации субстрата, равной $[S]_{0, \text{экс}}$.

8. Изобразите на графике в так называемых двойных обратных координатах ($1/v$ от $1/[S]_0$) вид зависимости для данной системы в интервале концентраций субстрата от $[S]_{0, \text{экс}}/2$ до $10[S]_{0, \text{экс}}$. Отметьте на оси абсцисс точки, соответствующие концентрациям субстрата $[S]_{0, \text{экс}}/2$, $[S]_{0, \text{экс}}$ и $10[S]_{0, \text{экс}}$. Зависимость, соответствующую кинетическому режиму, отметьте цифрой «1», а диффузионному режиму – цифрой «2».

9. Укажите, чему равны длины отрезков, отсекаемых на оси абсцисс и оси ординат в двойных обратных координатах продолжением зависимости для случая кинетического режима (график из ответа на вопрос 8). Приведите вычисления.

Иммобилизация на полиэлектролитных носителях может влиять на распределение в системе протонов, что приводит к изменению зависимости каталитической активности фермента (и, следовательно, скорости реакции) от pH (в дальнейшем такую зависимость мы будем называть pH-профилем). Пусть для некоторого нативного фермента pH-профиль имеет классический колоколообразный вид (см. ниже).



10. Представьте в координатах (v от pH) pH-профили, соответствующие нативному ферменту (обозначьте каждую ветвь цифрой 1), тому же ферменту, иммобилизованному на полианионном носителе (обозначьте каждую ветвь цифрой 2), и тому же ферменту, иммобилизованному на поликатионном носителе (обозначьте каждую ветвь цифрой 3). Допустите, что иммобилизация не влияет:

- а) на величину скорости ферментативной реакции в pH-оптимуме (наивысшая точка колокола);
- б) на форму pH-профиля.